

УДК 541.64:547.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ
СТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА
С N-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДОМ**

Андреева О. А., Клименко И. Б., Платонова Н. В.,
Грачев В. И., Тараканов Б. М., Копылов В. Е.,
Грачева Н. Н., Фирсов Е. И.

Методами ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и рентгеноструктурного анализа установлено, что действие межмолекулярных сшивок по звеньям с метилоламидными группами, образующихся в процессе термоокислительной деструкции сopolимера акрилонитрила с N-метилолакриламидом, двояко. С одной стороны, они уменьшают молекулярную подвижность макропептий, что приводит к повышению термостойкости сополимера, с другой — сшивки изменяют надмолекулярную организацию сополимера таким образом, что увеличивается доля аморфных, т. е. наиболее реакционноспособных областей.

Высокая активность метилоламидных групп второго сомономера в сополимере акрилонитрила с N-метилолакриламидом приводит к сшиванию молекулярных цепей в процессе термообработки, что в свою очередь ведет к изменению надмолекулярной организации полимера в целом. Процесс сшивания происходит параллельно с реакциями по звеньям с нитрильными группами, поэтому оценить влияние только пространственной сетки на термостойкость полимера не представляется возможным, не рассматривая изменение структуры полимера на надмолекулярном уровне.

В настоящей работе проведено сопоставление термоокислительных превращений в исходном и предварительно сшитом сополимере, позволяющее разделить процессы, протекающие параллельно при термическом воздействии.

Объектом исследования служил порошок сополимера с мольным соотношением компонентов 85 : 15. Термообработку проводили при 180°. Методы исследования: ИК-спектроскопия, газовая широлитическая хроматография, рентгеноструктурный анализ. Условия синтеза сополимера опубликованы ранее [1]. Конденсацию метильных групп с образованием сшивок проводили в растворе уксусной кислоты

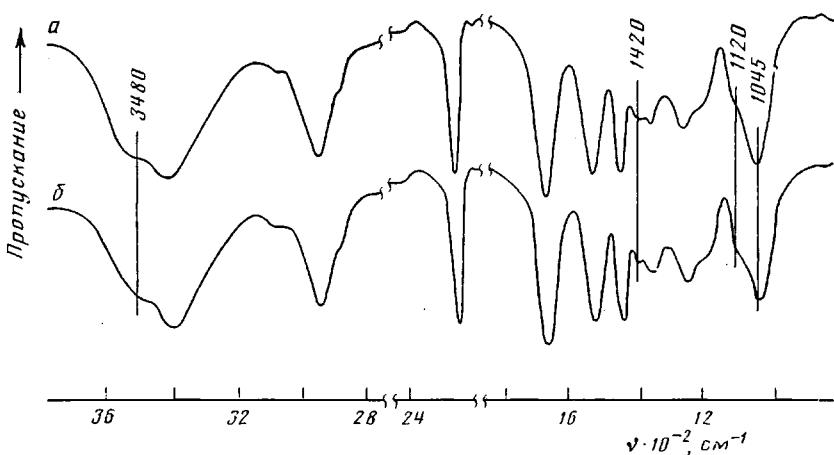
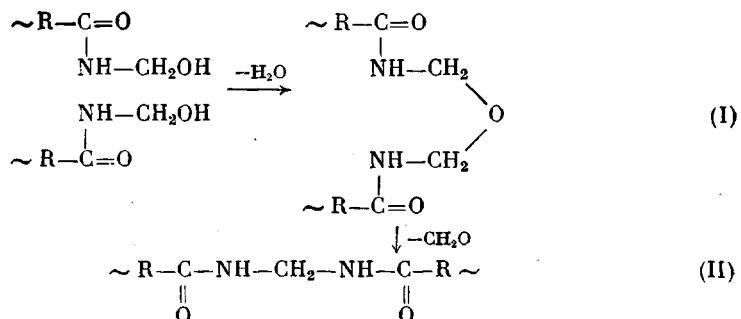


Рис. 1. ИК-спектры исходного (a) и сшитого (б) образцов сополимеров

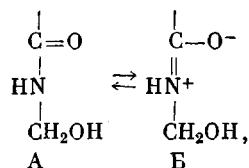
(рН 4,0) при 100° в течение 1 ч. В результате такой обработки сополимер полностью утрачивает растворимость в ДМФА и ДМСО. ИК-спектры образцов получены на спектрофотометре UR-20 с использованием КВг. Анализ газообразных продуктов, выделяющихся при термообработке образцов, проводили на приборе ХРОМ-42 с промежуточным концентрированием летучих веществ по методу [2]. Надмолекулярную структуру исследовали на дифрактометре ДРОН-2,0 в комплексе с высокотемпературной приставкой УВД-2000. Образцы для рентгеноструктурных исследований приготавливали в виде таблеток.

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов исходного и предварительно спищего слабокислой обработкой сополимеров. О наличии второго компонента свидетельствуют полосы поглощения 1045 (ν_{C-O} группы $-CH_2OH$); 1240 (Амид III); 1540 (Амид II) и 1685 см⁻¹ (Амид I). Поглощение в области 3200–3600 см⁻¹ обусловлено валентными колебаниями аминов и гидроксилов метилольных групп и воды.

Из работы [3] следует, что в процессе слабокислой обработки образцов, содержащих метилоламидные группы, образуются спшивки типа



Как следует из данных работы [4], образование метиленовых мостиков по схеме (II) проявляется в ИК-спектрах в виде плеча 1120 см⁻¹ (рис. 1, б). При этом спектроскопически фиксируется и расход метилольных групп: уменьшается интенсивность полосы поглощения 1045 см⁻¹ и изменяется контур полос поглощения в области 3200–3600 см⁻¹. В спектрах рис. 1 проявляются полосы 1215 и 1420 см⁻¹. Полоса 1215 интерпретирована нами как асимметричные валентные колебания групп $\Rightarrow C-O-C \leqslant$ в эфирных межмолекулярных мостиках. Формирование этих связей обусловлено активностью метилоламидных групп, идет реакция по схеме (I) [3] при комнатной температуре. Поглощение при 1420 см⁻¹ отнесено к колебаниям метиленовых групп при электроноакцепторном $\Rightarrow N^+$. Присутствие этой полосы может свидетельствовать о наличии таутомерной перегруппировки типа



причем, согласно работе [5], количество структур Б увеличивается при ассоциации амидных групп. Кроме того, в спектре исходного сополимера (рис. 1, а) наблюдается полоса 1400 см⁻¹, которую предположительно можно отнести к деформационным колебаниям ассоциированных групп OH [6]. В спектре спищего образца она отсутствует, что, по-видимому, обусловлено разрывом внутримолекулярной водородной связи при слабокислой температурной обработке.

На рис. 2 представлены ИК-спектры термообработанных образцов исходного и спищего сополимеров. Судя по спектрам, при малых временах прогревания идут сходные процессы, но скорость их протекания различна. В спектрах обоих образцов наблюдаются следующие изменения: уменьшается интенсивность полос 1045, 1540, 3480 см⁻¹, исчезает полоса 1420 см⁻¹; кроме того, в спектрах исходного сополимера исчезает полоса 1400 см⁻¹. После 30 мин прогревания отчетливо выявляются полосы

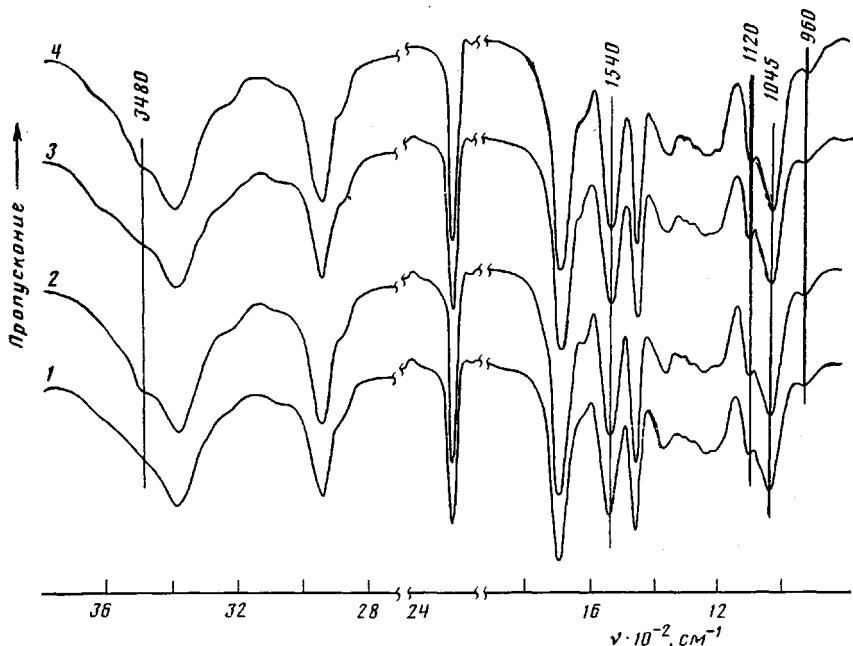
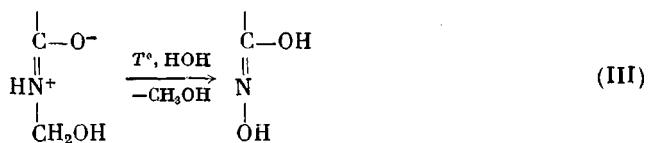


Рис. 2. ИК-спектры термообработанных при 180° в течение 30 мин (1, 2) и 1 ч (3, 4) образцов исходного (1, 3) и спищего (2, 4) сополимеров

1120 и 960 cm^{-1} , появляется поглощение в области 3600–3650 cm^{-1} и пле-
чи с низкочастотной стороны полосы $\nu_{\text{с=о}}$. Предполагаются следующие
схемы превращений сополимеров по метилоламидным группам: исчезно-
вение полосы 1420 cm^{-1} , уменьшение интенсивности поглощения при
1045, 1540 cm^{-1} , появление полос 960 и 3600–3650 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-O}}$ и $\nu_{\text{ОН}}$ соот-
ветственно) свидетельствуют об образовании оксимов и дают основание
предполагать процесс гидролиза метилольных групп в структурах Б



Появление полосы поглощения 1120 cm^{-1} в спектрах обоих сополи-
меров и потеря растворимости через 15 мин прогревания образцов исход-
ного полимера (полисопряженные структуры практически еще не обра-
зуются) указывают на спишивание цепей макромолекул метиленовыми мо-
стиками по схеме (II).

Результаты хроматографического анализа газообразных продуктов
термообработки подтверждают предложенные механизмы. Количествен-
ный состав смеси газообразных продуктов приведен в таблице.

На рис. 3 представлены кинетические кривые выделения формальде-
гига и воды, из которых следует, что процесс образования формальдегида
в исходном сополимере более длителен, причем и формальдегид и вода
образуются практически одновременно. В случае же спищего образца вы-

Количественный состав смеси газообразных продуктов термообработки сополимеров

Образец	Количество выделившихся продуктов, расчитанных на единицу веса образца $\text{e} \cdot 10^4$, моль/г			$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_2\text{O}$
	H_2O	CH_2O	CO_2	
Исходный	1,6	1,5	0,06	1,06
Спищий	1,3	2,2	0,02	0,51

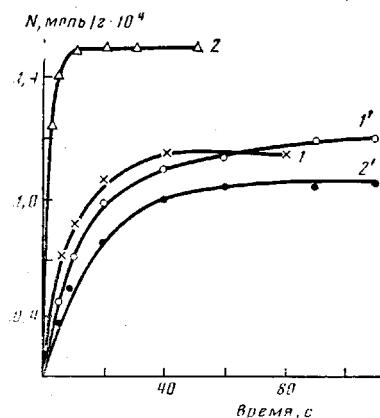


Рис. 3

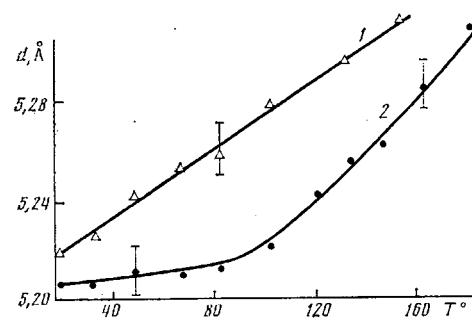


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые выделения формальдегида ($1, 2$) и воды ($1', 2'$) при термообработке исходного ($1, 1'$) и спицтого ($2, 2'$) сополимеров

Рис. 4. Температурные зависимости межплоскостных расстояний d для исходного (1) и спицтого (2) сополимеров

деление формальдегида значительно опережает выделение воды, мольное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_2\text{O}$ для исходного сополимера близко к единице, уменьшение вдвое этой величины у спицтых образцов (таблица) свидетельствует о предварительной конденсации метилольных групп по схеме (I) с выделением воды. Образовавшиеся при слабокислой обработке эфирные мостики при термическом воздействии преобразуются в метиленовые с выделением формальдегида. Таким образом, данные хроматографии подтверждают ступенчатый характер образования межмолекулярных связей и предполагаемые схемы преобразования метилольных групп.

Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность полосы 1120 cm^{-1} в ИК-спектрах обоих образцов достигает насыщения по крайней мере к 30 мин прогревания. Дальнейший расход метилольных групп, фиксируемый спектроскопически, не сопровождается увеличением этого поглощения (рис. 2). Следовательно, метилольные группы и далее участвуют в различных химических реакциях, возможно, по схеме (III) с последующим преобразованием оксимов.

После 1 ч прогревания образцов спектроскопически обнаруживается формирование полисопряженных структур — полоса поглощения 1620 cm^{-1} у исходного сополимера и более высокочастотное плечо в спектре спицтого. Предварительно спицтые образцы оказываются более термостойкими с точки зрения образования полисопряженных структур, что согласуется с данными ДТА [7], но эти различия не столь существенны, как можно было ожидать.

Изменения структуры образца при термообработке на надмолекулярном уровне исследовали методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 4 представлены зависимости межплоскостного расстояния d , определяемого по экваториальному рефлексу с углом $2\theta = 17^\circ$ [8]. Видно, что температурная зависимость межплоскостных расстояний у исследуемых образцов различная. Спицтый образец характеризуется меньшим по сравнению с исходным значением коэффициента термического расширения кристаллитов в поперечном направлении при нагревании до 100° . Это может быть связано с образованием пространственной сетки в аморфных областях и на поверхности кристаллитов. Межмолекулярные сшивки в периферийных областях кристаллитов препятствуют росту межцепных расстояний при увеличении температуры.

При 90° происходит изменение хода зависимости d от T в образцах спицтого сополимера. Ослабление роли сшивок при нагревании до $70-90^\circ$, возможно, объясняется увеличением интенсивности теплового движения звеньев макроцепей, изменением их конформаций. Этот вывод подтверждается и тем, что в указанном диапазоне температур наблюдается значи-

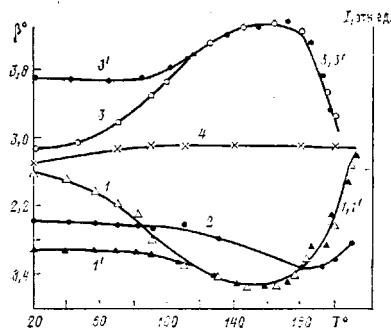


Рис. 5. Температурные зависимости интегральной ширины β экваториального рефлекса (100) для исходного (1, 1') и спищего сополимеров (2). Показаны также интенсивности дифракционных максимумов I для исходного (3, 3') и спищего образцов (4). Кривые 1' и 3' относятся к образцам исходного сополимера, прогретого при 100° в течение 1 ч

тельная перестройка надмолекулярной структуры и в исходном образце, связанная с активацией молекулярного движения.

На рис. 5 (кривые 1, 1' и 2) приведены температурные зависимости интегральной ширины β рефлекса (100), характеризуемого углом дифракции $2\theta = 17^\circ$. На величину β влияют как размеры областей когерентного рассеяния, отождествляемых с кристаллитами, так и наличие микродеформаций в них. Из рис. 5 следует, что при термообработке вплоть до 160° в исходном сополимере происходит значительное уменьшение β , причем максимальная скорость изменения этого параметра приходится на интервал $70-90^\circ$. В спищом же образце величина β практически не изменяется до 110° . Это означает, что спишки в значительной мере препятствуют перестройке надмолекулярной структуры, уменьшая подвижность цепей. Но при этом конформационные изменения в цепи спищего сополимера достаточны для ослабления влияния спишек на тепловое поведение кристаллитов. Из сравнения хода кривых 1, 1' и 2 (рис. 5) следует, что разрушение кристаллитов в исходном сополимере начинается раньше (170°), чем в спищом (190°), что подтверждает данные ИК-спектроскопии о меньшей термостойкости исходного сополимера. Влияние спишек на характер перестройки надмолекулярной структуры отражается и на температурной зависимости интенсивности дифракционных максимумов I , которая определяется количеством, размерами и дефектностью кристаллитов [8]. Из данных, представленных на рис. 5 (кривые 3, 4), следует, что в исходном сополимере при увеличении температуры до 170° наблюдается рост степени кристалличности. В спищом образце процессы перестройки структуры затруднены: I практически не изменяется (рис. 5, кривая 4).

Считается, что химические преобразования в первую очередь затрагивают аморфные области полимера. Как показали данные рентгеноструктурного анализа, в результате термообработки в исходном сополимере, вероятно, образуются большие и относительно малодефектные (по сравнению с прогретым спищим образцом) кристаллиты. Следовательно, в исходном образце в процессе нагревания формируется надмолекулярная структура с меньшей по сравнению со спищим сополимером долей аморфных прослоек, с меньшим объемом реакционноспособных областей. Однако молекулярная подвижность в исходном образце выше, чем в спищом, что способствует большей скорости химических реакций, следовательно, приводит к меньшей термостойкости. Таким образом, для объяснения наблюдавшихся различий в термостойкости исходного и спищего сополимеров необходимо учитывать, что реакционная способность полимера определяется как долей химически активных областей, так и молекулярной подвижностью находящихся в них фрагментов и функциональных групп. Именно сочетание и соотношение этих двух факторов в конечном счете определяет термическое поведение полимера в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ростовский Е. Н., Новичкова Л. М., Роскин Е. С., Грачева Н. Н., Грачев В. И. // Новые полимерные материалы и материаловедение в легкой промышленности. Т. 3. М., 1978. С. 32.
2. Волохонская М. М., Копылов В. Б., Сорокин О. С. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 5. С. 1198.

3. Ростовский Е. Н., Новичкова Л. М. // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. № 2. С. 346.
4. Клименко И. Б., Платонова Н. В., Грачев В. И., Грачева Н. Н., Хасбулатова А. Г., Новичкова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1406.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
6. Gütowsky H. S., Holm C. H. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 6. P. 1225.
7. Грачева Н. Н., Новичкова Л. М., Федорова Г. Н., Ростовский Е. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 9. С. 1156.
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. 604 с.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5.IV.1986

FACTORS AFFECTING THERMAL STABILITY OF ACRYLONITRILE - N-METHYLOL ACRYLAMIDE COPOLYMER

Andreeva O. A., Klimenko I. B., Platonova N. V., Grachev V. I.,
Tarakanov B. M., Kopylov V. B., Gracheva N. N., Firsov Ye. I.

S u m m a r y

The double action of intermolecular crosslinks via methylolamide groups formed in the course of thermooxidative degradation of acrylonitrile - N-methylol acrylamide copolymer has been shown by IR-spectroscopy, gas chromatography and X-ray analysis. On the one hand these crosslinks decrease the molecular mobility of macro-chains resulting in increase of thermal stability of copolymer. On the other hand the change of supermolecular organization due to the crosslinking results in increasing of the fraction of amorphous, the most reactive regions.